Ueber

Cetylphenylhydrazin.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Heinrich Besecke

aus **Irxleben**, Preussen.

ROSTOCK.

Buchdruckerei von Ernst Russow.

1898.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0124

Ueber
Cetylphenylhydrazin.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Heinrich Besecke

aus **Irxleben**, Preussen.

AGAD.
BIBL.

ROSTOCK.

Buchdruckerei von Ernst Russow.

1898.

Referent: Herr Professor **Dr. Michaelis.**

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

Erst in jüngster Zeit wurde von Th. Curtius[1]) das freie Diamid $NH_2 — NH_2$ isolirt, während viele Derivate desselben, Hydrazine genannt, schon lange Gegenstand umfassender experimenteller Untersuchungen gewesen sind. Diese Derivate leiten sich von dem freien Hydrazin in der Weise ab, dass entweder in der einen oder in beiden Amidogruppen Wasserstoffatome durch einwertige Radikale ersetzt sind. Substituirt man ein solches für ein Wasserstoffatom in beiden Amidogruppen, so entstehen die symmetrischen Hydrazine, welche in der aromatischen Reihe als Hydrazobenzol $\begin{matrix} C_6H_5 — NH \\ C_6H_5 — NH \end{matrix}$ und Homologe bekannt sind. Substituirt man dagegen beide Wasserstoffatome ein und derselben Amidogruppe durch zwei einwertige organische Radicale, so erhält man unsymmetrische Hydrazine, welche ihrem Verhalten nach, ebenso wie die einfach substituirten, die primären Hydrazine, mit keiner andern Körperklasse vollständig übereinstimmen und deshalb als eine besondere Körperklasse betrachtet werden müssen. Analog den für die Amine gebräuchlichen Benennungen heissen die einfach substituirten Hydrazine primäre, die zweifach

[1]) Deutsche chem. Ges. Ber. 20, 1632.

substituirten secundäre; diese letzteren werden als α-Derivate bezeichnet, wenn sie unsymmetrisch constituirt sind. Als erste primäre Hydrazinverbindung wurde die Hydrasinbenzolsulfosäure $C_6H_4\begin{matrix}SO_3H\\NHNH_2\end{matrix}$ von Strecker und P. Römer[1]) dargestellt, jedoch erkannten dieselben diese Verbindung noch nicht als den Repräsentanten einer neuen Körperklasse.

Erst E. Fischer war es, welcher bei der Reduktion von Diazokörpern und Nitrosaminen Verbindungen erhielt, denen die schon beim Azo- und Hydrazobenzol angenommene Atomgruppe $=N-N=$ eigentümlich war. Von diesem Forscher wurden die Verbindungen als Derivate des damals noch hypothetischen Diamins $NH_2—NH_2$ erkannt und zugleich mit seinen Schülern Methoden ausgearbeitet, um teils aromatische, teils aliphatische, teils gemischte Hydrazine darzustellen.

Auch ein der Pyridinreihe angehörendes Hydrazin wurde von Knorr dargestellt, das Piperylhydrazin $C_5H_{12}N_2$, welcher er durch gemässigte Reduktion des Nitrosopiperidins erhielt; die Base zeigt in ihrem gesammten Verhalten die grösste Ähnlichkeit mit den gewöhnlichen Hydrazinen. Durch die bei allen diesen Untersuchungen gemachten Beobachtungen wurden die erhaltenen Körper genau charakterisiert, und es hat heute das Gebiet der Hydrazine einen ebenso grossen Umfang und ein ebenso grosses wissenschaftliches Interesse gewonnen als das hiermit verwandte Gebiet der Azo- und Diazokörper.

[1]) Ber. 4, 784.

Aber auch die Technik hat sich diese Hydrazine zu Nutze gemacht, indem sie einerseits zur Darstellung des als Fiebermittel geschätzten Antipyrins dienen, welches das Condensationsprodukt des Acetessigesters und des Methylphenylhydrazins darstellt, andererseits mit Dioxyweinsäure den Wollenfarbstoff Tartrazin bilden. Die beiden hauptsächlich in Betracht kommenden Reactionen, nach denen E. Fischer Hydrazine erhielt, sind folgende:

1) $C_6H_5 - N = N Cl + SO_3K_2 = KCl + C_6H_5 N = NSO_3K.$

$C_6H_5 N = N - SO_3K + H_2 = C_6H_5 NHNHSO_3K.$

Also die Einwirkung von Alkalisulfit auf Diazobenzolchlorid und Reduktion des zunächst gebildeten Kalisalzes der Diazobenzolsulfosäure zu phenylhydrazinsulfosaurem Kalium.

2) $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N-NO + 2H_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.NH_2 + H_2O.$

Also die Reduction der Nitrosamine mit Zinkstaub und Essigsäure.

Bei dieser letzteren Darstellungsweise erhält man secundäre unsymmetrische Hydrazine; so wurde von E. Fischer das α-Methyl- und α-Aethylphenylhydrazin nach dieser Methode gewonnen.

Bei der Einfachheit dieser Darstellungsweise konnte man wohl annehmen, dass hiernach auch die höher alkylirten Hydrazine leicht darstellbar seien, allein zwei Umstände sind es, welche diesen Weg zu den Hydrazinen erschweren, nämlich einerseits die Beschaffung der als Ausgangsmaterial dienenden Nitrosamine, anderer-

seits die schwierige Trennung derselben von gleichzeitig gebildeten secundären Aminen.

Auch die andere Methode zu den höher alkylirten Hydrazinen zu gelangen, nämlich die direkte Einwirkung von Alkylhalogenen auf primäre Hydrazine erweist sich nach den Untersuchungen E. Fischers als nicht empfehlenswert, da die Umsetzung auf sehr complicirte Weise vor sich geht und oft zu einem mannigfaltigen Gemenge von Körpern führt.

A. Michaelis[1]) machte nun die Beobachtung, dass metallisches Natrium von freiem Phenylhydrazin unter Bildung des Natriumphenylhydrazins aufgenommen wird, wie folgende Gleichung zeigt:

$$3\,C_6H_5NHNH_2 + Na_2 = 2\,C_6H_5NNaNH_2 + C_6H_5NH_2 + NH_3.$$

In dieses Natriumphenylhydrazin, dessen Constitution die unsymmetrische ist, lässt sich leicht für Natrium mittelst Halogenalkyl ein organisches Radical einführen, sodass man auf diese Weise leicht zu höher alkylierten unsymmetrischen Hydrazinen gelangen kann. Es wurden dann auch im Anschluss an diese Beobachtungen Methoden ausgearbeitet, welche es gestatten, diese unsymmetrischen Hydrazine, in denen das Wasserstoffatom, welches sich an dem mit der Phenylgruppe gebundenen Stickstoffatome befindet, durch höhere Alkyle der Fettreihe oder der aromatischen Reihe ersetzt sind, darzustellen.

Die für die Gewinnung der secundären unsymme-

[1]) Ber. 19,2448.

trischen Hydrazine typische Reaction verläuft nach folgender Formel:

$$C_6 H_5 Na N N H_2 + A K X = Na X + C_6 H_5 A K N N H_2$$

wobei AK ein Alkyl und X ein Halogen bezeichnet. Die Reaction verläuft bei den niedrig alkylirten im allgemeinen glatt, eine äussere Wärmezufuhr ist nicht notwendig und giebt befriedigende Ausbeute. Auf diese Weise wurden das α-Aethyl-, α-Isopropyl-, α-Isobutyl-, α-Isoamyl- und α-Benzylphenylhydrazin von B. Philips[1]) dargestellt.

Diese so erhaltenen Hydrazine können nicht in fester Form gebracht werden, sondern stellen, frisch destillirt, farblose, ölige Flüssigkeiten dar, die sich jedoch nach kurzer Zeit an der Luft bräunen; in concentrirter Salzsäure lösen sie sich klar und zeigen die für Hydrazine von E. Fischer als charakteristisch angegebenen Reactionen. Fehlings Lösung reduzieren sie erst beim Erwärmen, geben durch Addition eines Moleküls Halogenalkyl die sogenannten Azoniumverbindungen, mit Quecksilberoxyd Tetrazine, mit Phenylsenföl Sulfosemicarbazide und mit Essigsäureanhydrid Acetylverbindungen. Durch Einleiten von trockner, gasförmiger Salzsäure entstehen die salzsauren Salze, welche in Benzol löslich sind und hieraus gut krystallisiert erhalten werden können, wie in letzter Zeit von Robisch gezeigt worden ist.

Auffallend ist jedoch folgendes Verhalten: Führt man

[1]) Ann. Chem. 252, 270.

in das Phenylhydrazin noch ein Radical der Fettreihe ein und condensiert das erhaltene substituirte Hydrazin mit Benzaldehyd, so erhält man flüssige Condensationsprodukte, während krystallinische Condensationsprodukte entstehen, wenn man statt des Radikals der Fettreihe ein solcher der aromatischen Reihe eingeführt hatte.

Es sollen ferner nach E. Fischer[1]) die Siedepunkte der secundären Basen durch Einführung der Alkoholradikale in Phenylhydrazin sich erniedrigen, wie es bei den substituirten Harnstoffen der Fall ist, jedoch ist nach neueren Untersuchungen ein Steigen der Siedepunkte der höheren Homologen des Methylphenylhydrazins constatiert worden und zwar vom α-Isopropylphenylhydrazin an aufwärts um ca. 15 für jede weitere CH_2-Gruppe, während α-Aethyl- und α-Isopropylphenylhydrazin nahezu den gleichen Siedepunkt haben. Eine bei gewöhnlicher Temperatur feste und nicht mehr unzersetzt siedende Base erhält man durch Einführung des Benzylrestes in das Phenylhydrazin. Es lag nun die Möglichkeit nahe, zu dreifach oder vierfach substituierten Hydrazinen zu gelangen, da es ja gelungen ist, im Anilin, die typischen Wasserstoffatome, wenn auch nicht durch Natrium, so doch durch Kalium zu ersetzen. Ein solches dreifach oder vierfach substituirtes Phenylhydrazin würde entstehen, wenn sich nach Analogie der oben beschriebenen Methode zur Darstellung von secundären unsymmetrischen Hydrazinen vermittelst des Natriumphenyl-

[1]) Ann. Chem. 190, 155.

hydrazins ein oder beide Wasserstoffatome der Amidogruppen durch Natrium ersetzen liessen. Die Bildung eines tertiären Phenylhydrazins würde dann nach folgenden Formeln erfolgen:

1) $3\,C_6H_5C_2H_5NNH_2 + Na = 2\,C_6H_5C_2H_5NNHNa + C_6H_5C_2H_5NH + NH_3$.

2) $C_6H_5C_2H_5NNHNa + AKX = C_6H_5C_2H_5NNHAK + NaX$.

wenn wieder AK ein Alkoholradical, X ein Halogen bedeutet.

Allein mehrfach angestellte Versuche, derartige Körper zu erhalten führten zu der Erkenntnis, dass Natrium ebensowenig wie Kalium in der gewünschten Weise auf das secundäre unsymmetrische Hydrazin einwirkt, dass vielmehr ein Gemenge von Körpern entsteht, welche nur teilweise isoliert werden konnten. Es bilden sich hierbei einerseits festes Natriumphenylhydrazin, andererseits Aethylanilin, während Ammoniak als Gas entweicht.

Nimmt man anstatt Natrium Kalium, so wird das α-Aethylphenylhydrazin in Kaliumphenylhydrazin übergeführt und die frei werdende Aethylgruppe condensiert sich zu Butan C_4H_{10}, welches als brennbares Gas entweicht. Durch mehrfach angestellte Versuche ergab sich jedenfalls mit Sicherheit, dass die Wasserstoffatome der Amidogruppe nicht mehr durch Alkalimetall ersetzt werden können, vielmehr werden vermittelst Kalium die secundären unsymmetrischen Hydrazine direkt in primäre zurückgeführt.

Bisher waren nur das α-Aethylphenylhydrazin bis α-Amylphenylhydrazin untersucht und als flüssige Basen erhalten; es war nun interessant ein höher alkyliertes Phenylhydrazin darzustellen und zu untersuchen. Ich wählte hierzu wegen der leichten Zugänglichkeit des Cetylalkohols, das Cetylphenylhydrazin, eine bei gewöhnlicher Temperatur feste Base, deren Darstellung und Charakterisierung ich im Folgenden niedergelegt habe.

Experimenteller Teil.

Das α - Cetylphenylhydrazin $C_6 H_5 C_{16} H_{33} N N H_2$ stellt man dar aus Cetylbromid und Natriumphenylhydrazin nach der Formel:

$$C_{16} H_{33} Br + C_6 H_5 N Na N H = C_6 H_5 C_{16} H_{33} N N H_2 + Na Br.$$

Das hierzu nötige Cetylbromid [1]) erhielt ich aus Cetylalkohol und Phosphorpentabromid:

$$C_{16} H_{33} O H + P Br_5 = C_{16} H_{33} Br + P O Br_3 + H Br.$$

In 20 gr. Cetylalkohol, welcher sich in einem mit Aufsatzrohr versehenen Rundkolben befand, wurde allmälig die berechnete Menge Phosphorpentabromid eingetragen, welches sich schon in der Kälte mit dem Cetylalkohol langsam unter Entwicklung von Bromwasserstoffgas nach obiger Formel umsetzte. Nach beendeter Reaktion in der Kälte wurde durch halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade die Umsetzung zu Ende geführt, bis sich im Kolben eine klare, rote Flüssigkeit befand, welche aus Cetylbromid und Phosphoroxybromid besteht. Um das gebildete Phosphoroxybromid zu entfernen, wurde das Reactionsgemisch mit Wasser geschüttelt, welches das Phosphoroxybromid in o-Phosphorsäure und

[1]) Fridan: Ann. Chem.: 83, 15.

Bromwasserstoff zerlegt und gleichzeitig die gebildete Phosphorsäure löst, während das Cetylbromid hierin unlöslich ist.

Nachdem durch mehrmaliges Schütteln mit Wasser das Phosphoroxybromid vollständig entfernt war, wurde die wässrige Lösung mit Aether behandelt, um das Cetylbromid zu extrahieren. Die ätherische Lösung wurde dann mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether auf dem Wasserbade abdestilliert und das zurückbleibende Oel der fractionierten Destillation unterworfen. Bei 189^0 — 191^0 ging die grösste Menge über, welche auf 9^0 C abgekühlt, erstarrte.

Die Analyse ergab:

0,2981 gr. Substanz lieferte 0,1833 gr. Ag Br.

Gefunden:	**Berechnet für:**
Br.: 26≪16 %	$C_{16} H_{33} Br$. 26≪23 %

Es wurde auch versucht Cetylbromid durch Einwirkung von 5 Molekülen Cetylalkohol auf 1 Molekül Phosphorpentabromid in der Weise darzustellen, dass sich Cetylbromid, Phosphorsäure und Wasser bilden sollten, wie aus folgender Formel ersichtlich:

$$5\ C_{16} H_{33} OH + P Br_5 = 5\ C_{16} H_{33} Br + H_3 PO_5 = H_2 O.$$

Allein es waren nach dieser Methode keine befriedigenden Resultate zu erzielen und es fand deshalb die oben beschriebene Darstellungsweise Anwendung.

Darstellung von α-Cetylphenylhydrazin.

$C_6 H_5 C_{16} H_{33} N N H_2$

Das hierzu nötige Natriumphenylhydrazin wurde nach der Methode von A. Michaelis jedesmal frisch bereitet. Die aus 50 gr Phenylhydrazin erhaltene Menge Natriumphenylhydrazin wurde unter vollständig trockenem Benzol fein gepulvert und in die vorher berechnete und abgewogene Menge Cetylbromid mit trockenem Benzol hineingespült. Während nun die niedriger alkylierten Bromide schon in der Kälte heftig reagieren, so dass nur unter starker Abkühlung die Reagentien zusammengebracht werden dürfen, trat beim Cetylbromid in der Kälte selbst bei längerem Stehenlassen keine merkliche Erwärmung, also keine Einwirkung ein, so dass das Gemenge auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt werden musste. Nach ca. zweistündigem Erwärmen hatte die Reaction begonnen, wie durch das abgeschiedene weisse Bromnatrium zu erkennen war. Zur vollständigen Umsetzung wurde das Erwärmen 8 Stunden fortgesetzt, bis das ausgeschiedene Bromnatrium vollständig weiss erschien und kein gelb gefärbtes Natriumphenylhydrazin mehr am Boden lag. Um das Bromnatrium zu entfernen, wurde der Kolbeninhalt im Scheidetrichter mit Wasser mehrmals ausgeschüttelt und die Benzollösung vom Wasser abgehoben. Diese Methode der Trennung des Bromnatrium von dem

in Benzol aufgelösten Cetylphenylhydrazin ist vorteilhafter als die Trennung durch Filtration, da wenig oder gar keine Verluste an Cetylphenylhydrazin damit verbunden sind und auch die etwa gebildeten Additionsprodukte der entstandenen secundären Base mit Cetylbromid vom Wasser gelöst werden.

Die Benzollösung wurde nun mit Chlorcalcium getrocknet und das Benzol auf dem Wasserbade abdestilliert, worauf eine dickflüssige, rote Masse zurückblieb, welche nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Da auch bei der fractionierten Destillation unter vermindertem Druck kein einheitliches Produkt erzielt werden konnte, wurde in die rote Flüssigkeit zur Abscheidung des salzsauren Salzes des Cetylphenylhydrazins trockne, gasförmige Salzsäure eingeleitet. Nach kurzer Zeit fiel die gesamte Menge salzsauren Cetylphenylhydrazins als gelbrote Krystallmasse aus, welche auf Thonplatten über Ätznatron getrocknet wurde. Um etwa gebildetes salzsaures Phenylhydrazin von dem salzsauren Cetylphenylhydrazin zu trennen, behandelte ich das Gemisch mit heissem Benzol, filtrierte das hierin leicht lösliche salzsaure Cetylphenylhydrazin von dem ungelösten salzsauren Phenylhydrazin ab und verdunstete das Benzol, worauf sich das salzsaure Cetylphenylhydrazin anfangs weiss, nach kurzer Zeit an der Luft rot werdend, abschied. Durch Kochen des in Benzol gelöst befindlichen salzsauren Salzes mit gereinigter Tierkohle und mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol und Chloroform wurde es schliesslich vollständig

weiss, wenigstens für kurze Zeit erhalten. Es schmilzt bei 60°. 0,2136 gr. Substanz lieferten

0,5595 gr. CO_2

0,2151 gr. H_2O.

Gefunden:	Berechnet: für $C_6H_5C_{16}H_{33}NNH_2$, HCl
C : 71,44 %	71,64 %
H : 11,19 %	11,12 %

0,2845 gr. Substanz gaben 19,4 ccm N bei 20° C. und 765 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet: für $C_6H_5C_{16}H_{33}NNH_2$, HCl
N : 7,77 %	7,59 %

0,1972 gr. Substanz lieferten 0,0785 gr. Ag. Cl.

Gefunden:	Berechnet: für $C_6H_5C_{16}H_{33}NNH_2$, HCl.
Cl : 9,85 %	9,63 %

Um nun aus dem salzsauren Salz die freie Base zu gewinnen, wurde ersteres mit Natronlauge erwärmt, wobei das salzsaure Salz sich löste. Die Lösung wurde mit Äther geschüttelt, um die freie Base zu extrahieren, die Ätherschicht im Scheidetrichter getrennt und mit einigen Stückchen Ätzkali getrocknet. Nach Verdunsten des Äthers blieb ein gelbes Oel zurück, welches nicht zur Krystallisation zu bringen war. Bei der fractionierten Destillation konnte ein einheitlicher Siedepunkt nicht erzielt werden, vielmehr zersetzte sich die Base, selbst unter vermindertem Druck. Erst nach vielen Versuchen gelang es, die freie Base aus dem salzsauren Salz zu gewinnen

und zwar in fester Form. Das salzsaure Salz wird schon beim Erwärmen mit Wasser unter Zusatz von nur wenigen Tropfen Natronlauge zersetzt. Durch Abkühlen der Lösung und Reiben der Gefässwandung mit einem scharfen Glasstab scheidet sich die freie Base in weissen Blättchen aus. Diese wurden abfiltriert und aus Äther umkrystallisiert. Es war also die Natronlauge, welche, wenn nicht sehr stark verdünnt, die Abscheidung der freien Base in fester Form verhindert.

0,2820 gr. Substanz lieferten

0,8195 CO_2

0,3152 H_2O

Gefunden:	**Berechnet für:** $C_6H_5C_{16}H_{33}NNH_2$
C : 79,25 %	79,51 %
H : 12,41 %	12,05 %

0,1812 gr. Substanz gaben 13,2 ccm. N bei 15° und 767 mm Druck

Gefunden:	**Berechnet für:** $C_6H_5C_{16}H_{33}NNH_2$
N : 8,46 %	8,43 %

Das salzsaure Salz sowohl wie die freie Base stellen frisch bereitet und gereinigt schöne weisse Blättchen dar, gehen aber schon nach kurzer Zeit in eine rote, harzige Masse über, aus welcher sie nicht wieder rein erhalten werden können.

Monoacetylcetylphenylhydrazin.

$C_6 H_5 C_{16} H_{33} N N H C_2 H_3 O.$

Versetzt man α-Cetylphenylhydrazin mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid, so tritt anfänglich keine Reaction ein, jedoch bei ganz gelindem Erwärmen und Reiben mit einem scharfen Glasstab wird die ganze Masse fest, indem sich die Monoacetylverbindung ausscheidet. Diese wird aus heissem Alkohol umkrystallisiert und in schönen, weissen, seidenglänzenden Blättchen erhalten, welche bei 103 ° schmelzen.

0,1890 gr. Substanz lieferten 11,3 ccm N bei 12 ° und 779 mm Druck

Gefunden:	Berechnet für:
	$C_6 H_5 C_{16} H_{33} NNHC_2 H_3 O.$
N: 7,22 %	7,48 %

Benzylidencetylphenylhydrazin.

$C_6 H_5 C_{16} H_{33} NN = C H C_6 H_5.$

Setzt man Benzaldehyd zu der entsprechenden Menge α-Cetylphenylhydrazin, so tritt anfangs in der Kälte keine Trübung in Folge des abgeschiedenen Wassers und auch keine merkliche Wärmeentwickelung ein; erst durch längeres Reiben mittelst eines scharfen Gegenstandes entsteht allmälig Trübung. Die Umsetzung wird beschleunigt und vollständig zu Ende geführt, indem man das Gemenge einige Zeit in einem Wasserbade erhitzt; es erstarrt dann jedoch erst nach längerem

Stehenlassen in einer Kältemischung zu einer gelben Masse. In heissem Alkohol gelöst, scheiden sich nach dem Erkalten desselben kleine, gelblich weisse, wenig characteristische Nadeln aus. Um dieselben ganz rein zu erhalten, muss man sie mit dem Lösungsmittel auf Thonplatten bringen und trocknen, da bei vollständigem Verdunsten des Alkohols die Verbindung an der Luft sich nach kurzer Zeit bräunt und in eine zähflüssige Masse übergeht. Man kann die Krystalle auch hieraus wieder durch Uebergiessen mit Aether rein erhalten, jedoch treten merkliche Verluste dabei ein. Die Verbindung schmilzt bei 38 °.

0,2726 gr. Substanz lieferten 14,5 ccm N bei 12 ° und 779 mm Druck.

Gefunden:	**Berechnet für:**
	$C_6 H_5 C_{16} H_{33} N N C H C_6 H_5$.
N : 6,43 %	N : 6,66 %

0,2124 gr. Substanz gaben

0,6442 gr. CO_2

0,2042 gr. $H_2 O$.

Gefunden:	**Berechnet für:**
	$C_6 H_5 C_{16} H_{33} N N C H C_6 H_5$
C : 82,62	C : 82,85
H : 10,64	H : 10,47

Diphenylcetylsulfosemicarbazid.

$C_6 H_5 C_{16} H_{33} N H — C S N H C_6 H_5$

Erwärmt man die alkoholische Lösung von α-Cetylphenylhydrazin längere Zeit mit der molekularen Menge Phenylsenföl, so scheidet sich beim Erkälten in einer Kältemischung und Reiben mittels Glasstabes ein Sulfoharnstoff von obiger Zusammensetzung in wenig characteristischen Krystallen aus, welche bei 58° schmelzen. Die Umsetzung verläuft jedoch nicht immer so glatt, denn schon der geringste Ueberschuss eines der beiden Componenten verhindert die sofortige krystallinische Abscheidung, so dass es hierzu wochenlangen Stehenlassens im Exsiccator am kalten Orte bedarf. Beim Uebergiessen mit Aether scheidet sich dann die Verbindung aus.

Zweckmässig ist es deshalb einen geringen Ueberschuss von Cetylphenylhydrazin zu nehmen, welcher von dem Diphenylcetylsulfosemicarbazid leicht durch Abwaschen mit Aether, in welchem die Verbindung unlöslich ist, entfernt werden kann. Ueberschüssiges Phenylsenföl musste durch Uebertreiben mit Wasserdampf entfernt werden; es lässt sich aber dann die verbleibende Verbindung schwer wegen ihrer geringen Krystallisationsfähigkeit fest erhalten.

Die Analyse ergab:

0,2172 gr. Substanz lieferten 0,1045 gr. $Ba SO_4$.

Gefunden:	**Berechnet für:** $C_6 H_5 C_{16} H_{33} N N H C S N C_6 H_5$
S: 6,58 %	6,85 %

Cetylmethylphenylazoniumjodid

$$C_6H_5C_{16}H_{33}\ \underset{\displaystyle J}{\underset{/}{N}}\ \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\backslash}{NH_2}}$$

Bringt man α-Cetylphenylhydrazin mit überschüssigem Jodmethyl in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben zusammen, so tritt in der Kälte keine Reaction ein, erst Erhitzen des Gemenges auf dem Wasserbade leitet die Umsetzung ein. Nach ca. 2 Stunden lässt man Erkalten und übergiesst das Gemisch mit Aether; hierdurch scheidet sich das gebildete Cetylmethylphenylazoniumjodid als weisses krystallinisches Pulver aus. Das abfiltrierte Produkt wird dann nochmals aus Alkohol und Aether umkrystallisiert, es schmilzt bei 63 °. Beim Stehen an der Luft oder bei geringster Wärme rötet es sich leicht; nach kurzer Zeit haben die Krystalle sich in eine dicke, rote Flüssigkeit verwandelt.

0,2024 gr. Substanz ergaben 0,0988 gr. Ag J.

Gefunden:	**Berechnet für:**
	$C_6H_5C_{16}H_{33}\ \underset{\displaystyle J}{\underset{/}{N}}\ \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\backslash}{NH_2}}$
J : 26,38 %	26,79 %.

Dicetyldiphenyltetrazon.

$$C_6H_5C_{16}H_{33}N-N=N-NC_{16}H_{33}C_6H_5.$$

Schüttelt man die ätherische Lösung des α-Cetylphenylhydrazins mit gelbem Quecksilberoxyd unter

gelindem Erwärmen einige Zeit, so bildet sich durch Oxydation je zweier Moleküle der Base ein Tetrazon von obiger Zusammensetzung:

$$2\ C_6\ H_5\ C_{16}\ H_{33}\ N\ N\ H_2 + 2\ Hg\ O =$$

$$C_6\ H_5\ C_{16}\ H_{33}\ N - N = N - N\ C_{16}\ H_{33}\ C_6\ H_5 + 2\ H_2\ O + Hg_2$$

Man filtriert die ätherische Lösung vom ausgeschiedenen Quecksilber ab, worauf sich nach Verdunsten des Aethers das Tetrazon krystallinisch ausscheidet. Durch Umkrystallisieren aus warmem Alkohol wird die Verbindung gereinigt, sie schmilzt bei 56 °.

Die Analyse ergab:

0,1903 gr. Substanz lieferten

0,5561 gr. CO_2

0,1990 gr. H_2O.

Gefunden:	**Berechnet für:** $C_6\ H_5\ C_{16}\ H_{33}\ N\ N = N - N\ C_{16}\ H_{33}\ C_6\ H_5$.
C: 79,66 %	80,00 %
H: 11,61 %	11,52 %.

Dicetyldiphenyltetrazon mittels Eisenchloridlösung.

Eine ätherische Lösung des α-Cetylphenylhydrazins wird mit einer verdünnten Eisenchloridlösung einige Zeit erwärmt und häufig geschüttelt, es bildet sich hierdurch ebenfalls ein Tetrazon. Nach kurzer Zeit schwärzt sich das Ganze, die ätherische Lösung wird im Scheidetrichter abgehoben, getrocknet, der Aether verdunstet worauf sich das Tetrazon krystallinisch abscheidet. Nach mehr-

maligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man es rein. Schmelzpunkt 56 °. 0,2083 gr. Substanz lieferten 15,2 ccm N bei 14 ° und 762 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für:
	$C_6 H_5 C_{16} H_{33} N - N = N - N C_{16} H_{33} C_6 H_5$
N: 8,61 %	8,48 %.

Furfurolcetylphenylhydrazin.

$C_6 H_5 C_{16} H_{33} N N C H C_4 H_3 O$.

α-Cetylphenylhydrazin verbindet sich mit Furfurol bei schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade zu einer Furfurolverbindung von obiger Zusammensetzung. Auch schon in der Kälte tritt die Umsetzung nach einiger Zeit beim Schütteln ein, jedoch ist merkliche Wärmeentwickelung nicht wahrzunehmen. Aus Alkohol umkrystallisiert wird die Verbindung in kleinen, gelben Nadeln erhalten, welche sich in Aether sehr leicht lösen. Eine Stickstoffbestimmung des bei 40—41 ° schmelzenden Produktes ergab:

0,2638 gr. Substanz lieferten 14,8 ccm N bei 15 ° und 761 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für:
	$C_6 H_5 C_{16} H_{33} N N H C C_4 H_3 O$.
N: 6,56 %.	6,83 %.

m-Nitrobenzylidencetylphenylhydrazin.

$C_6 H_5 C_{16} H_{33} N N C H C_6 H_4 NO_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung verfuhr ich im Wesentlichen nach der oben für Benzylidenphenylhydrazin angegebenen Weise. In der Kälte findet eine Trübung in Folge ausgeschiedenen Wassers nicht statt; erst Erwärmen auf dem Wasserbade leitet die Reaction ein. Nach einiger Zeit erstarrt das Gemenge schon bei gewöhnlicher Temperatur ohne Anwendung einer Kältemischung zu einer rotbraunen Masse, welche, aus Alkohol umkrystallisiert, in schönen roten Nadeln erhalten wird, die sich jedoch in kurzer Zeit zu einer roten Masse zusammenballen. Die Verbindung schmilzt bei 68°.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Werte:

0,2512 gr. Substanz gaben

0,6864 gr. CO_2

0,2178 gr. H_2O.

Gefunden:	**Berechnet für:** $C_6 H_5 C_{16} H_{33} N N H C C_6 H_4 NO_2$
C: 74,52 %	74,84 %
H: 9,63 %	9,25 %.

Einwirkung
von Acetaldehyd und Aceton auf α-Cetylphenylhydrazin.

Während Phenylhydrazin sowohl wie α-Methylphenylhydrazin mit diesem Aldehyd und Keton characteristisch und gut krystallisierende Condensationsprodukte

giebt, konnten solche für die vorliegende Base nicht in fester Form erhalten werden.

Acetaldehyd sowohl wie Aceton wurden mit der Base in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt, wobei auch eine Reaction stattfand, wie sich dieses durch das ausgeschiedene Wasser constatieren liess. Das gebildete Produkt war jedoch ölig und erstarrte selbst in einer Kältemischung nicht. Es wurde nun eine bestimmte Menge α-Cetylphenylhydrazin mit Acetaldehyd resp. Aceton im Ueberschuss in ein Rohr eingeschmolzen und 10 Stunden lang im kochenden Wasserbad erhitzt. Auch hierbei fand offenbar eine Umsetzung statt, wie an dem ausgeschiedenen Wasser zu erkennen war; jedoch blieb nach Verdunsten des überschüssigen Acetaldehyds resp. Acetons wiederum ein Oel zurück, welches nicht in krystallisierter Form erhalten werden konnte. Beim Versuch es im luftverdünnten Raume zu destillieren, zersetzte es sich.

Ein Condensationsprodukt mit Brenztraubensäure, wie es bei den niedriger alkylierten Phenylhydrazinen entsteht, konnte mit α-Cetylphenylhydrazin ebenso wenig erhalten und daher gleichfalls nicht untersucht werden.

Versuche zur Darstellung

von α-Octylphenylhydrazin $C_6 H_5 C_8 H_{17} NNH_2$ aus secundärem Octylbromid und Natriumphenylhydrazin.

Das secundäre Octylbromid [1]) $C_6 H_{13} C H Br C H_3$ wird analog dem Cetylbromid aus secundärem Octylalkohol und Phosphorpentabromid gewonnen.

$$C_8 H_{17} O H + P Br_5 = C_8 H_{17} Br + P O Br_3 + H Br.$$

Eine Brombestimmung des bei 191 ° siedenden Octylbromids ergab:

0,2513 gr. Substanz lieferten 0,2434 Ag Br.

Gefunden:	**Berechnet für:** $C_8 H_{17} Br.$
Br: 41,88 %.	41,45 %.

Bei dem Versuch der Darstellung des α-Octylphenylhydrazins wurden 20 gr. Octylbromid mit der entsprechenden Menge Natriumphenylhydrazin, — 1 Molekül auf 1 Molekül — welches in trockenem Benzol suspendiert war, zusammengebracht.

Die Umsetzung trat bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerem Stehen ein, jedoch fand nur ganz gelinde Wärmeentwickelung statt und nur aufsteigende Bläschen bekundeten den Anfang der Reaction. Durch vierstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler wurde die Reaction zu Ende geführt, so dass

1) Lachowicz, Ann. Chem. 220, 181.

sich am Boden des Kolben weisses Bromnatrium abgeschieden hatte. Da ich annahm, die Umsetzung sei hier ebenso erfolgt wie beim Cetylphenylhydrazin, wurde das abgeschiedene Bromnatrium in analoger Weise entfernt. Die in der Benzollösung befindliche Base wurde mit $CaCl_2$ getrocknet und das Benzol verdunstet. Da aus dem hinterbliebenen roten Oel, welches Fehling's Lösung schon in der Kälte reduzierte, und dem deshalb freies Phenylhydrazin noch beigemengt zu sein schien, durch fractionierte Destillation im luftverdünnten Raum ein einheitliches Produkt nicht erzielt werden konnte, wurde zur Abscheidung des salzsauren Salzes trocken gasförmige Salzsäure eingeleitet. Hierbei schieden sich weisse glänzende Blättchen aus, während ein kleinerer Teil des Oeles als solches zurückblieb; da die ausgeschiedene Verbindung jedoch Fehling's Lösung schon in der Kälte sofort reduzierte, konnte sie nur aus salzsaurem Phenylhydrazin bestehen und das erwartete salzsaure Octylphenylhydrazin musste sich durch die Einwirkung der Salzsäure gespalten haben.

Um diese Spaltung zu vermeiden, wurde versucht, aus dem zuerst zurückbleibenden roten Oel Derivate herzustellen, so z. B. das Sulfosemicarbazid. Bei der Untersuchung stellte es sich jedoch heraus, dass die Verbindung sich wohl gebildet hatte, aber durch Beimengen anderer Verbindungen verunreinigt war, da die bei mehreren Analysen gefundenen Procentzahlen mit denen der reinen Verbindung nicht übereinstimmten.

0,2234 gr. Substanz gab 0,1646 gr. $BaSO_4$.

Gefunden:	**Berechnet für:**
	$C_6H_5C_8H_{17}NNHCSNHC_6H_5$.
S: 10,12 %	9,01 %.

Aus den annähernd richtigen Resultaten der Analysen konnte jedoch geschlossen werden, dass in der That das gesuchte Octylphenylhydrazin vorlag und nur die anhaftenden Beimengungen die Abscheidung verhinderten.

Analog der Darstellung des Benzylphenylhydrazins aus Benzylchlorid und freiem Phenylhydrazin wurde nun zur Darstellung des α-Octylphenylhydrazins 1 Molekül secundäres Octylbromid mit 2 Molekülen freien Phenylhydrazins zusammengebracht, welches sich nach der Gleichung:

$$C_8H_{17}Br + \begin{matrix} C_6H_5NHNH_2 \\ C_6H_5NHNH_2 \end{matrix} =$$

$$C_8H_{17}C_6H_5NNH_2 + C_6H_5NHNH_2, HBr.$$

umsetzen sollte.

Das Gemisch wurde einige Zeit gelinde erwärmt und es schied sich allmälig die gesamte Menge des bromwasserstoffsauren Phenylhydrazins in schönen, seidenglänzenden Blättchen ab, während das gebildete Octylphenylhydrazin als rote Flüssigkeit zurückblieb. Der ganze Kolbeninhalt wurde auf ein Filter gebracht und das Octylphenylhydrazin von dem bromwasserstoffsauren Phenylhydrazin mit Aether abgespült, die ätherische Lösung getrocknet und der Aether verdunstet. Das hinterbleibende Oel wurde der fractionierten Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen, ein constanter Siedepunkt jedoch nicht erhalten.

Die Analyse verschiedener Fractionen stimmte niemals mit den geforderten Procentzahlen überein, so dass auch bei dieser Darstellungsweise die gesuchte Base nicht erhalten werden konnte.

Nun lag die Annahme nahe, es sei bei der Destillation eine Spaltung so eingetreten, dass sich Octylanilin und Ammoniak gebildet hatten; es wurde deshalb die Fraction von 230—250 ° unter 20 mm Druck, bei der die Hauptmenge übergegangen war, untersucht und folgende Resultate gefunden:

0,1492 gr. Substanz lieferte 9,5 ccm N bei 21 ° und 753 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für:
	$C_6 H_5 N H C_8 H_{17}$.
	N: 6,83 %.
N.: 7,15 %	für $C_6 H_5 C_8 H_{17} N N H_2$
	12,72 %.

Die Elementaranalyse gab folgende Werte:

0,1450 gr. Substanz lieferte 0,4478 gr. CO_2
0,1406 gr. H_2O.

Gefunden:	Berechnet für:
	$C_6 H_5 N H C_8 H_{17}$
C: 84,21 %	81,95 %
	für $C_6 H_5 C_8 H_{17} N N H_2$
	76,36 %
	Berechnet für:
	$C_6 H_5 N H C_8 H_{17}$
H: 10,75	11,22
	für $C_6 H_5 C_8 H_{17} N N H_2$
	10,91.

Aus diesen Zahlen ist einigermassen ersichtlich, dass bei der Spaltung sich Octylanilin gebildet hat, also ursprünglich auch wohl Octylphenylhydrazin vorlag. Während aber die Cetylverbindung sich, wenn auch nur schwierig im reinen Zustand erhalten liess, war dies bei der Octylverbindung nicht mehr möglich. Vielleicht hängt die grössere Unbeständigkeit dieses Hydrazins mit dem secundären Character des Radicals Octyl zusammen.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium an der Landes-Universität Rostock ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Michaelis, an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank für seine liebenswürdige Unterstützung auszusprechen.